

**MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

Publication number: JP3116733

Publication date: 1991-05-17

Inventor: KOMATSU MICHIO; NAKAJIMA AKIRA

Applicant: CATALYSTS & CHEM IND CO

Classification:

- International: H01L21/768; H01L21/31; H01L21/314; H01L21/316;  
H01L21/70; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/31;  
H01L21/314; H01L21/90

- European:

Application number: JP19890253581 19890928

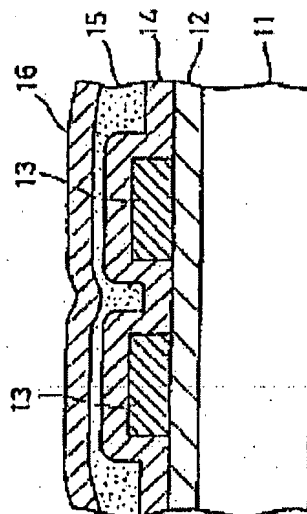
Priority number(s): JP19890253581 19890928

Report a data error here

**Abstract of JP3116733**

**PURPOSE:** To manufacture a semiconductor device having a silica insulating film including excellent insulation, excellent mechanical strength, chemical resistance, moisture resistance, etc., by coating a semiconductor substrate with silica film forming coating solution containing condensate of alkoxysilane partial hydrolyzate, and heating it.

**CONSTITUTION:** Alkoxysilane represented by a general formula  $R_1nSi(OR_{<2>})_4-n$  (where  $R_{<1>}$  is a hydrocarbon group,  $R_{<2>}$  is 1-4C alkyl group, and  $n$  is 0-3) is partially hydrolyzed in the presence of organic solvent, water and acid, then obtained partial hydrolyzate is brought into contact with alkali to be prepared. A board 11 is coated with this silica film forming coating solution before the layer 13 is formed or the board 11 formed with the layer 13 is coated with the solution, then heated to provide a silica insulating film 15 on the substrate 11.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-116733

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 L 21/314  
21/31  
21/90

識別記号

A

庁内整理番号

6940-5F

⑭ 公開 平成3年(1991)5月17日

Q

6810-5F  
6940-5F

H 01 L 21/95

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 平1-253581

⑰ 出 願 平1(1989)9月28日

⑱ 発 明 者 小 松 通 郎

東京都江戸川区中葛西3-36-9 第二彦本ビルアメニテ  
イ葛西901号

⑲ 発 明 者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区響南町2-1-206

⑳ 出 願 人 触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 一般式  $R^1_n Si(OR^2)_4-n$ (式中、 $R^1$  は炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数  
1~4のアルキル基であり、nは0~3である)で示されるアルコキシシランの1種または2種以  
上を、有機溶媒、水および酸の存在下で部分加水  
分解し、次いで得られた部分加水分解液を、アルカリと  
接触させて得られるアルコキシシラン部分加水分  
解物の縮重合物が含まれたシリカ系被膜形成用塗  
布液を、半導体基板上に塗布した後加熱して、シ  
リカ系絶縁膜を半導体基板上に設ける工程を含む  
ことを特徴とする半導体装置の製造方法。2) 一般式  $R^1_n Si(OR^2)_4-n$ (式中、 $R^1$  は炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数  
1~4のアルキル基であり、nは0~3である)で示されるアルコキシシランの1種または2種以  
上を、有機溶媒、水および酸の存在下で部分加水  
分解し、次いで得られた部分加水分解液をアルカリと接  
触させ、得られた塗布液に、酸を加えて酸性とし  
たアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物が  
含まれたシリカ系被膜形成用塗布液を、半導体基  
板上に塗布した後加熱して、シリカ系絶縁膜を半  
導体基板上に設ける工程を含むことを特徴とする  
半導体装置の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、さら  
に詳しくは、特定の比誘電率を有するシリカ系絶  
縁膜が設けられた半導体装置の製造方法に関する。

## 発明の技術的背景

半導体集積回路の集積度を高めるため、たとえ  
ば第1図に示すような、多層配線が用いられてい  
る。このような多層配線の製造工程について説明  
すると、シリコンなどの基板11上に、絶縁膜と

しての熱酸化膜12を形成した後、アルミニウム膜などからなる第1配線層13を形成する。次いでこの上にCVD法あるいはプラズマCVD法などによって、シリカ膜、窒化ケイ素膜などの層間絶縁膜14を被着させ、この層間絶縁膜14上に、この絶縁膜14を平坦化するためのシリカ絶縁膜15を形成し、このシリカ絶縁膜15上に必要に応じてさらに第2層間絶縁膜16を被着させた後、第2配線層(図示せず)を形成している。

上記のようなシリカ系絶縁膜15は、従来、シラノールなどの有機ケイ素化合物をアルコールに溶解あるいは分散してなる塗布液を、スピニング法などによるいわゆるSOG法(Spin on Glass法)によって塗布し、得られた塗膜を加熱して硬化させることによって形成されていた(SOG膜)。

ところで上記のようにして配線層が形成された基板上に設けられたシリカ系絶縁膜は、ピンホールあるいはボイドなどが発生することがあり、絶縁性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性などの点で

必ずしも充分には満足できなかった。

また、上記のようにして形成されたシリカ系絶縁膜15は、多孔質であって緻密性に劣り、スルーホールの開口時にエッチング液が膜中に浸透し、必要以外の部分をエッチングしてしまうという問題点があった。

さらに上記のような多層配線を有する半導体装置では、特にスルーホールを開口し、第2配線層を形成する際のスパッタリング時に、配線層中のアルミニウムなどの配線が酸化されて酸化アルミニウムなどとなり、抵抗値が増大して導電不良を生じてしまうことがあった。

このような配線層における導電不良は、シリカ系絶縁膜中には再吸着した水分が含有されており、この水分がアルミニウムのスパッタ粒子を酸化して絶縁性の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成するために生じしていると推定される。

さらに上記のような塗布法によって形成されたシリカ系絶縁膜は、CVD法によって形成されたシリカ系絶縁膜と比較して誘電率が高く、そのバ

ラツキも大きいという問題点もあった。

すなわち1メガ以上の半導体装置においては、スルーホールの孔径が $1\mu\text{m}$ となり、近接する絶縁膜の誘導率が高くなると、静電誘導により $\text{Al}$ 電極のインピーダンスが増大し、応答速度の遅れ、消費電力の増大を招くという欠点がある。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、比誘電率が低く、ピンホールあるいはボイドなどが発生することがなくエッチング速度が小さく緻密であって、絶縁性に優れるとともに機械的強度、耐薬品性、耐湿性などに優れているようなシリカ絶縁膜が設けられた半導体装置の製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る半導体装置の製造方法は、

一般式  $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_4-n$

(式中、 $\text{R}^1$ は炭化水素基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $n$ は0~3である)で示されるアルコキシシランを、有機溶媒、水お

よび酸の存在下で部分加水分解し、

次いで得られた部分加水分解液を、アルカリと接触させて得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮合物が含まれたシリカ系被膜形成用塗布液または、この塗布液にさらに酸を加えて酸性にしたシリカ系被膜形成用塗布液を、半導体基板上に塗布した後加熱して、シリカ系絶縁膜を半導体基板上に設ける工程を含むことを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係る半導体装置の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る製造方法で得られた半導体装置では、たとえば第1図に示すように、シリコンなどの基板11上に熱酸化膜などの第1絶縁膜12を介して配線層13が設けられており、この配線層13上に層間絶縁膜14が設けられている。

この層間絶縁膜14上に、シリカ系絶縁膜15が設けられており、このシリカ系絶縁膜15は、層間絶縁膜14の表面を平坦にして、この上にさらに第2配線層(図示せず)を形成するための膜

である。

本発明の製造方法で得られた半導体装置に形成されたシリカ系絶縁膜は、比誘電率が3.0～4.5好ましくは3.0～4.0であることが望ましい。このシリカ系絶縁膜の比誘電率が4.5を越えると、前述したような問題点が顕著になり、半導体装置の高速化が阻害され、一方3.0より低くすると、被膜の他の特性が害なわれる傾向が生ずる。

またこのシリカ系絶縁膜を、水1ℓ中にフッ化水素が5g溶解されたフッ化水素水溶液に5分間浸漬した後の膜厚と、浸漬前の膜厚とから計算されるエッチング速度(Å/分)は25Å/分以下好ましくは20Å/分以下であることが望ましい。したがってこのシリカ系絶縁膜は緻密である。

なお上記のような配線層13は、たとえばアルミニウムなどの金属によって形成されている。また層間絶縁膜14は、具体的には、窒化ケイ素膜、シリカ膜などであって、これらはCVD法あるいはプラズマCVD法などによって形成することが

できる。

本発明に係る製造法で得られた半導体装置では、第2図に示すようにシリカ系絶縁膜15上に直接第2配線層を形成することもできる。

また本発明に係る製造法で得られた半導体装置では、第3図に示すように基板11上に第1絶縁膜12を介して設けられた配線層13上に、層間絶縁膜14を介することなく直接上記のようなシリカ系絶縁膜15を層間絶縁膜として形成してもよい。この場合、第2層間絶縁膜16は省略することもできる。

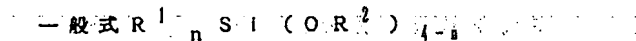
また、本発明に係る製造法で得られた半導体装置では、本発明の塗布液により第1図の第1絶縁膜12を形成しても良い。

次に本発明に係る半導体装置の製造方法について説明する。

本発明に係る半導体装置の製造方法では、下記に説明するようにして調製されたシリカ系被膜形成用塗布液を、配線層が形成される前、または配線層が形成された基板上に塗布した後加熱して、

シリカ系絶縁膜を、半導体基板上に設けている。

このシリカ系被膜形成用塗布液は、

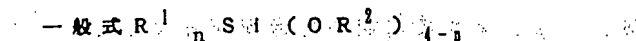


(式中、 $R^1$ は炭化水素基であり、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～3である)

で示されるアルコキシシランを、有機溶媒、水および酸の存在下で部分加水分解し、

次いで得られた部分加水分解液を、アルカリと接触させることにより調製される。

本発明で用いられるアルコキシシランは、



(式中、 $R^1$ は炭化水素基であり、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0～3である)

で示される。

$R^1$ の炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基などが挙げられる。

このようなアルコキシシランとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、

ジメチルジエトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが用いられる。

これらのアルコキシシランは、単独でまたは混合して用いられる。

上記のようなアルコキシシランを溶解するための有機溶媒としては、具体的には、メタソール、エタソール、プロパソール、ブタソールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル等のエステル酸などが用いられる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは混合して用いられる。

酸としては、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸など水溶液中で酸性を示す化合物が用いられる。

本発明では、まず、上記のようなアルコキシシランを、有機溶媒、水および酸の存在下で部分加水分解する。

この際アルコキシシランは、反応混合液中で  $\text{Si-O}$  として 3～25 重量% 好ましくは 5～20 重量% の量で用いられることが望ましい。

水は、アルコキシシランの  $\text{Si-OR}$  基 1 モルに対して 0.1～2 モル好ましくは 0.5～1 モルの量で用いられる。水の量がアルコキシシランの  $\text{Si-OR}$  基 1 モルに対して 0.1 モル未満であると、アルコキシシランの加水分解が不充分となる傾向が生じ、一方 2 モルを超えるとアルコキシシランの加水分解速度が速くなりすぎて、アルコキシシランの縮重合度をコントロールすることが困難となる傾向が生ずる。

酸は、反応混合物の pH が 0～6 好ましくは 2～4 となるような量で用いることが望ましい。反応混合物の pH が低くなるほどアルコキシシランの加水分解速度が速くなり、水の添加量を減少させることができ、また部分加水分解速度を低くす

ることができる。

アルコキシシランの部分加水分解反応は、10～100℃ 好ましくは 20～60℃ の温度で行なうことが望ましい。また上記の反応時間は、高温、低 pH ではきわめて速いが、通常 5 時間以内好ましくは 3 時間以内で行なう。

上記のようにして酸の存在下にアルコキシシランの部分加水分解反応を行なうと、アルコキシシランは部分加水分解され、アルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物が生成する。この縮重合物の分子量（ポリスチレン換算分子量）は 100～5,000 好ましくは 500～2,000 であることが望ましい。

この際生成するアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物の分子量が 100 未満であると、最終的に得られるシリカ系被膜中に有機残基（たとえば OR 基）が残存し、緻密な被膜が形成されない傾向が生じ、一方 5,000 を超えると最終的に得られるシリカ系被膜が多孔質となりやすくなる傾向が生ずる。

次に、上記のようにしてアルコキシシランを有機溶媒、水および酸の存在下で部分加水分解して得られた反応混合物を、アルカリと接触させる。このとき、反応混合液に必要な応じて水を添加してもよく、また新たなアルコキシシランを添加してもよい。

上記のようにして部分加水分解して得られた反応混合物をアルカリと接触させると、残存するアルコキシシランの部分加水分解、必要に応じて添加される新たなアルコキシシランの部分加水分解、酸存在下で得られた縮重合物中に残存する OH 基、OR 基のシロキサン結合への変換および縮重合反応の促進などが進行すると考えられる。

アルカリとしては、具体的にはアンモニア、アミン、アルカリ金属水酸化物、第 4 級アンモニウム化合物など、水溶液中でアルカリ性を示す化合物が用いられ、反応混合物の pH が 6～11 好ましくは 6～9 となるような量で用いられる。

アルカリとの接触は、10～100℃ 好ましくは 20～60℃ の温度で行なうことが望ましい。

また上記の接触時間は、接触温度によって大きく変化するが、通常 0.5～5 時間好ましくは 1～3 時間程度である。

このようにして酸の存在下にアルコキシシランを部分加水分解し、次いでアルカリと接触させると、アルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物を含むシリカ系被膜形成用塗布液が得られるが、この塗布液は通常アルカリ性である。そして、この塗布液に再び酸を加えて好ましくは pH 6 以下の酸性にすると、塗布液のポットライフが向上し、より長期間の貯蔵が可能になる。

上記のようにして得られたシリカ系被膜形成用塗布液を、半導体基板上に塗布し、次いで乾燥、焼成すれば基板上に被膜が形成される。このアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物の分子量は、通常 100～10,000 であり、好ましくは 500～5,000 であることが望ましい。なお該塗布液を基板上に塗布するには、スプレー法、スピニングコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、転写印刷法など通常の

方法を採用することができる。

上記の焼成温度は、通常300～900℃好ましくは450～800℃程度である。

上記のようなシリカ系被膜形成用塗布液を用いて形成されるシリカ系被膜は、比誘電率が3.0～4.5好ましくは3.0～4.0であることが望ましい。またこのシリカ系被膜のエッチング速度は、2.5 Å/分以下好ましくは2.0 Å/分以下であることが望ましい。そしてこのシリカ系被膜はピンホール、クラックなどの欠陥がなく、緻密であって、機械的強度に優れるとともに耐薬品性、耐湿性、絶縁性にも優れている。本発明で上記のような緻密なシリカ系被膜が得られるのは、アルコキシシランを酸の存在下で部分加水分解し、次いでアルカリと接触させることによって、有機残基の含量が少ない塗布膜が得られ、この塗布膜を焼成する際に、これらの残基が分解して生ずるボイドの発生が抑制されるためであると考えられる。

本発明で形成されるシリカ系被膜の膜厚は、例

えば半導体基板上に形成する絶縁膜12の場合は、通常1,000～2,000 Å程度であるが、層間絶縁膜の場合は5000 Å以上の膜厚を有するシリカ系被膜が必要である場合が生ずる。このような場合には、アルコキシシランとして、モノメチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン単独、またはテトラアルコキシシランとモノメチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシランあるいはジメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシランとの混合物を用いることが好ましい。なお膜厚が5000 Å未満であるようなシリカ系被膜を得るには、アルコキシシランとして、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシランを用いることが好ましい。

テトラアルコキシシランと、トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランとは、最初から混合して用いてもよく、またたとえば酸による部分加水分解工程はテトラアルコキシシランのみを用いて行ない、アルカリとの接触に際して、トリ

アルコキシシランあるいはジアルコキシシランを添加してもよい。

テトラアルコキシシランと、トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランとの混合割合は、テトラアルコキシシラン：トリアルコキシシラン：ジアルコキシシランが0.5～4.5：5～9：0～2（SiO<sub>2</sub>としての重量比）であることが望ましい。

テトラアルコキシシランの量が多くなると、得られるシリカ系被膜は、耐熱性、耐湿性には優れるが、厚い膜厚を有するシリカ系被膜を形成するとクラックが発生しやすくなる傾向が生じ、一方トリアルコキシシランあるいはジアルコキシシランの量が多くなると、得られるシリカ系被膜は耐熱性、耐湿性に劣る傾向が生ずる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

テトラエトキシシラン（多摩化学工業製エチルシリケート-28, SiO<sub>2</sub>換算テトラエトキシシラン

濃度28重量%）357 gと、水120 gと、IPA 523 gとを混合・攪拌し、次いで濃硝酸を添加してpH 1に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、ポリスチレン換算の分子量が1,500であった。

次いでこの反応混合液に1%アンモニア水を添加してpH 6に調整した後、30℃に12時間保って、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 実施例 2

テトラエトキシシラン（多摩化学工業製エチルシリケート-40, SiO<sub>2</sub>換算テトラエトキシシラン濃度40重量%）250 gと、水60 gと、エチルセロソルブ690 gとを混合・攪拌し、濃塩酸を添加してpH 2に調整した。得られた混合液を50℃に2時間保って、テトラエトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物

は、分子量が1,000であった。

次いでこの反応混合液〔I〕に1%モノエタノールアミンを添加してpH 7に調整した後、50℃に2時間保った。

このようにして得られた液に再び濃塩酸を添加してpH 4とし、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 実施例 3

テトラメトキシシラン（多摩化学工業製メチルシリケート-51,510<sub>2</sub>換算テトラメトキシシラン濃度51重量%）98gと、水90gと、プロピレングリコールモノプロピルエーテル812gとを混合・攪拌し、オクチル酸スズ（堺化学工業製TN-12）を添加してpH 3に調整した。得られた混合液を50℃に30分間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が800であった。

次いでこの反応混合液に1%トリエタノールアミンを添加してpH 7に調整した後、30℃に

1時間保って、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 実施例 4

実施例3で用いたメチルシリケート-51 118gと、水72gと、エチルセロソルブ556gとを混合・攪拌し、濃硝酸を添加してpH 1に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は分子量が1200であった。

次いでこの反応混合液に1%アンモニア水を添加してpH 6に調整した後、ジメチルジメトキシシラン30gと、メチルトリメトキシシラン170gと、水54gとを攪拌しながら添加し、50℃に3時間保って、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 実施例 5

実施例3で用いたメチルシリケート-51 118gと、水72gと、プロピレングリコールモノプ

ロピルエーテル491gとを混合・攪拌し、濃硝酸を添加してpH 2に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保って、テトラメトキシシランの部分加水分解を行なった。部分加水分解後に得られるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が1000であった。

次いでこの反応混合液に1%モノエタノールアミンを添加してpH 7に調整した後、メチルトリメトキシシラン205gと、水54gとを攪拌しながら添加し、50℃に1時間保って、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。

#### 実施例 6

実施例1～5で得られた塗布液のポットライフを比較するため、それぞれの塗布液の調製直後および1カ月貯蔵後の粘度を測定した。

なお、貯蔵は、25℃の恒温槽の中に置いた。粘度は25℃における値である。

結果を表1に示す。

表 1

	調製後	1カ月後
実施例 1	4.2 <sup>CP</sup>	10.4 <sup>CP</sup>
実施例 2	4.1	4.5
実施例 3	4.5	12.0
実施例 4	4.8	10.0
実施例 5	5.0	11.5

#### 比較例 1

エチルシリケート-28 357gと、水240gと、エタノール403gとを混合・攪拌しながら、濃硝酸を添加してpH 1に調整した。得られた混合液を50℃に1時間保ってテトラエトキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液に含まれるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が1500であった。

#### 比較例 2

ジメチルジメトキシシラン30gと、メチルト

表 2

塗布液	膜厚 (Å)	比誘電率	エッチレート (Å/min)
実施例(1)	2500	4.0	1.7
(2)	2400	4.0	1.6
(3)	1100	3.9	1.8
比較例(1)	2200	5.5	3.0

リメトキシシラン170gと、メチルシリケート-51118gと、水126gとを混合・攪拌した後、酢酸を添加してpH 4に調整した後、50℃に10時間保って、アルコキシシランの部分加水分解を行なって、シリカ系被膜形成用塗布液を調製した。この塗布液に含まれるアルコキシシラン部分加水分解物の縮重合物は、分子量が2200であった。

以上の実施例および比較例で得られた塗布液を、シリコンウェハー上に4000rpmでスピナー塗布し、150℃で10分乾燥した後、窒素中で、800℃で30分焼成した。得られたSiO<sub>2</sub>膜の膜厚は、表1に示すように1100~2500Åであり、クラックは発生していなかった。これらの膜の比誘電率およびエッチレートを表2に示す。

エッチレート：HF水溶液（HF 5cc/H<sub>2</sub>O 1ℓ）中に5分間浸漬後の膜厚と、浸漬前の膜厚の変化からエッチングの速度を計算した。

表2からわかるとおり、比誘電率は低い。また、エッチレートの値も小さい。即ち、緻密な被膜が形成されている。

次に、実施例(4)・(5)および比較例(2)で得られた塗布液を、2μmのラインアンドスペースピッチのAℓ配線が施されたシリコンウェハー上に、スピコート法で塗布し、150℃で15分間乾燥した。次いで窒素中で450℃で

30分間焼成してシリカ系絶縁膜を形成した。このシリカ系絶縁膜の膜厚は、5000Åであった。さらにこの膜上に、CVD法により厚さ2000ÅのSiO<sub>2</sub>膜を塗布して層間絶縁膜を形成した。この層間絶縁膜に、RIE法によるドライエッチングで0.8μm口のコンタクトホールを設けた後、2層目のAℓ配線をスパッタリング法で形成し、2層Aℓ配線素子を作成した。このようにして得られた素子の上下Aℓ配線間のコンタクト抵抗と層間絶縁膜の比誘電率を測定した。表3に結果を示す。

表3から、上記のようにして形成されたシリカ系絶縁膜は、再吸着水分の脱離によるAℓ配線の酸化がないため、コンタクト抵抗が小さい。また誘電率も低い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は、本発明に係るシリカ系絶縁膜が設けられた半導体装置の断面図である。

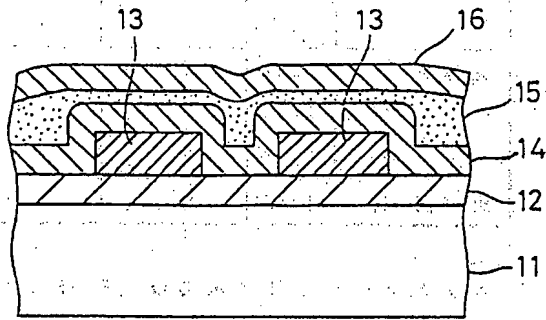
- |            |            |
|------------|------------|
| 11…基材      | 12…第1絶縁層   |
| 13…配線層     | 14…第1層間絶縁層 |
| 15…シリカ系絶縁膜 | 16…第2層間絶縁層 |

表 3

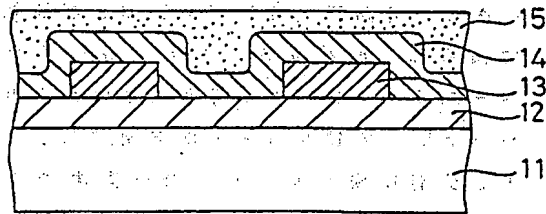
塗布液	コンタクト抵抗 (KΩ)	比誘電率
実施例(4)	13	3.6
(5)	13	3.5
比較例(2)	∞	5.8



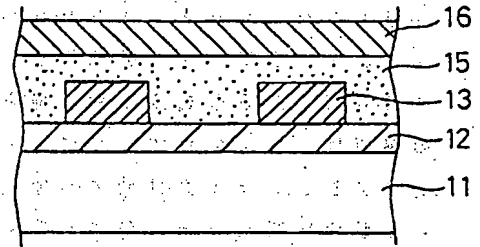
第 1 図



第 2 図



第 3 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)6月20日

【公開番号】特開平3-116733

【公開日】平成3年(1991)5月17日

【年通号数】公開特許公報3-1168

【出願番号】特願平1-253581

【国際特許分類第6版】

H01L 21/314

21/31

21/768

【FI】

H01L 21/314 A 9169-4M

21/95 9277-4M

21/90 Q 9054-4M

## 手続補正書

平成8年8月16日

特許庁長官 殿

### 1. 事件の表示

平成 1年 特許願 第253581号

### 2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 触媒化成工業株式会社

### 3. 代理人 (郵便番号 141)

住所 東京都品川区西五反田七丁目13番8号

五反田山崎ビル 6階

【電話(03)9491-3161】

氏名 (0199) 弁護士 鈴木 俊一郎



### 4. 補正命令の日付

日 発 補 正

### 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

### 6. 補正の内容

別紙の通り

### 補正の内容

- (1) 明細書第8頁第4行目において、「縮合物」とあるのを「縮重合物」と補正する。
- (2) 明細書第12頁第11行目において、「ポリスチレン換算分子量」とあるのを「ポリスチレン換算重量平均分子量」と補正する。
- (3) 明細書第18頁第11行目の「を調製した。」の後に、「この塗布液中のアルコキシシラン部分加水分解縮重合物の分子量は4200であった。」を挿入する。
- (4) 明細書第19頁第2行目において、「反応混合液【1】」とあるのを「反応混合液に」と補正する。
- (5) 明細書第19頁第7行目の「を調製した。」の後に、「この塗布液中のアルコキシシラン部分加水分解縮重合物の分子量は3800であった。」を挿入する。
- (6) 明細書第20頁第1行目～第2行目の「を調製した。」の後に、「この塗布液中のアルコキシシラン部分加水分解縮重合物の分子量は2800であった。」を挿入する。
- (7) 明細書第20頁下から第4行目の「を調製した。」の後に、「この塗布液中のアルコキシシラン部分加水分解縮重合物の分子量は4000であった。」を挿入する。
- (8) 明細書第21頁第11行目の「を調製した。」の後に、「この塗布液中のアルコキシシラン部分加水分解縮重合物の分子量は3000であった。」を挿入する。
- (9) 明細書第24頁の表2を別紙の表2と差し替える。

表 2

塗布液	膜厚 (Å)	比誘電率	エッチレート (Å/min)
実施例(1)	2500	4.0	1.7
(2)	2400	4.0	1.6
(3)	1100	3.9	1.8
比較例(1)	1200	8.6	3.0